

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе Synthesis and processing of polymers and polymeric composites

УДК 541.68

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-146-155>

EDN DTICXX



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Газопроницаемость пленок на основе смесей полиэтиленов низкой плотности – сэвиленов с целлюлозосодержащими наполнителями

П.Г. Шеленков^{1,2,✉}, П.В. Пантюхов^{1,2}, А.А. Ольхов^{1,2}, А.А. Попов^{1,2}

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, 119334 Россия

² Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, 115054 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: shell1183@mail.ru

Аннотация

Цели. Изучение свойств газопроницаемости биокompозитных материалов на основе синтетических полимеров и природных наполнителей.

Методы. Объектами исследования являлись смеси полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА), при различном соотношении ПЭНП/СЭВА, а также биокompозиты на основе данных полимеров с природными целлюлозосодержащими наполнителями (древесная мука (ДМ) и микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ)). У полученных композитов манометрическим методом определяли коэффициенты газопроницаемости, диффузии и растворимости по кислороду. Рассматривалась зависимость диффузионных свойств полимерных смесей состава ПЭНП/СЭВА и биокompозитов состава ПЭНП/СЭВА/природный наполнитель от содержания СЭВА в композитах.

Результаты. Показано, что с увеличением содержания СЭВА в полимерной матрице увеличивается коэффициент газопроницаемости, коэффициент диффузии кислорода и его растворимость. Показана разница диффузионных характеристик биокompозиционных материалов, полученных с использованием твердых частиц наполнителей, существенно различающихся по своей форме. Дана интерпретация полученных результатов, объясняющая снижение диффузии повышением жесткости биокompозитов.

Выводы. С повышением содержания СЭВА в смеси с ПЭНП линейно увеличивается газопроницаемость по кислороду. Также при этом увеличивается диффузия и растворимость кислорода в пленке. При введении целлюлозосодержащего наполнителя, газопроницаемость композитов падает практически в два раза. Очевидно, что снижение газопроницаемости связано с морфологией частиц наполнителя, увеличивающего путь молекулам газа. Растворимость кислорода для композитов с МКЦ и ДМ не одинакова, что связано с формой частиц наполнителей. Шероховатые и более вытянутые частицы ДМ формируют более жесткую, менее проницаемую структуру биокompозита, чем гладкие сферические частицы МКЦ.

Ключевые слова

газопроницаемость, диффузия, микрокристаллическая целлюлоза, древесная мука, смеси сополимера этилена с винилацетатом, биокompозиты

Поступила: 03.10.2024

Доработана: 29.11.2024

Принята в печать: 21.02.2025

Для цитирования

Шеленков П.Г., Пантюхов П.В., Ольхов А.А., Попов А.А. Газопроницаемость пленок на основе смесей полиэтиленов низкой плотности – сэвиленов с целлюлозосодержащими наполнителями. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(2):146–155. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-146-155>

RESEARCH ARTICLE

Gas permeability of films based on low-density polyethylene–ethylene-vinyl acetate blends with cellulosic fillers

Pavel G. Shelenkov^{1,2}, Petr V. Pantyukhov^{1,2}, Anatoly A. Olkhov^{1,2}, Anatoly A. Popov^{1,2}

¹ Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

² Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, 117997 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: shell1183@mail.ru

Abstract

Objectives. The work set out to characterize the gas permeability properties of biocomposite materials based on synthetic polymers and natural fillers.

Methods. The studied materials were blends of low-density polyethylene (LDPE) and ethylene–vinyl acetate (EVA) copolymer, with different LDPE/EVA ratios, as well as biocomposites based on these polymers with natural cellulosic fillers (wood flour (WF) and microcrystalline cellulose (MCC)). The coefficients of gas permeability, diffusion, and oxygen solubility were determined in the obtained composites using the manometric method. The dependence of the diffusion properties of LDPE/EVA blends and biocomposites made of LDPE/EVA/natural filler on the EVA content in the composite was considered.

Results. We demonstrated that, as the EVA content in the polymer matrix increases, so also do its solubility and coefficients of gas permeability and oxygen diffusion. The variation in the diffusion characteristics of biocomposite materials obtained using solid filler particles that differ significantly in shape is characterized. The presented interpretation of the obtained results explains the decrease in diffusion in terms of increased rigidity of biocomposites.

Conclusions. An increase in the EVA content in blends with LDPE leads to a linear increase in the gas permeability for oxygen, as well as enhanced diffusion and solubility of oxygen in the film. Upon adding a cellulosic filler, the gas permeability of the composites drops almost twofold. The decrease in gas permeability is associated with the morphology of the filler particles increasing the path of gas molecules. Oxygen solubility for composites with MCC and WF is not the same due to the shape of the filler particles. Rough and more elongated WF particles form a more rigid, less permeable structure of the biocomposite than smooth spherical MCC particles.

Keywords

gas permeability, diffusion, microcrystalline cellulose, wood flour, ethylene-vinyl acetate copolymer blends, biocomposites

Submitted: 03.10.2024

Revised: 29.11.2024

Accepted: 21.02.2025

For citation

Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Olkhov A.A., Popov A.A. Gas permeability of films based on low-density polyethylene–ethylene-vinyl acetate blends with cellulosic fillers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(2):146–155. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-2-146-155>

ВВЕДЕНИЕ

Полиэтилен является наиболее инертным полиолефином, который медленно подвергается разложению в окружающей среде [1]. При этом он удерживает первенство по объемам выпуска среди всего класса полиолефинов. Этот материал сочетает в себе ценные свойства, которые и обусловили широкое применение полиэтилена в промышленности и в быту [2]. Он не вступает в реакцию со щелочами, устойчив к кислотам и солям, а также инертен к действию микробиоты из окружающей среды [3–4]. При этом, полиэтилен обладает газо- и паропроницаемостью. Пропускание газа через пленки может рассматриваться как

диффузия жидкости в 2 этапа. На первом этапе диффузант уравнивается поверхностью пленки. На втором этапе он диффундирует в направлении более низкого химического потенциала. Газопроницаемость пленок определяет возможность (или невозможность) использования материала для упаковочных целей. Для одних упакованных продуктов газопроницаемость пленки должна быть высокой, для других, наоборот, минимальной [5]. Таким образом, данная характеристика определяет сферу применения материала [6]. Скорость газопропускания пленки в значительной степени зависит от температуры [7]. Так, Р. Ахвенайнен [8] предлагал проводить исследование автоматической упаковки при

10, 15, 20 и 25°C, поэтому скорости газопроницаемости O_2 и CO_2 выбранных пленок и пленочных ламинатов определялись при этих температурах. Затем, как отмечают авторы [9], была предпринята попытка применения уравнения Аррениуса для разработки моделей прогнозирования скорости газопропускания выбранных полимерных пленок и пленочных слоистых материалов при различных температурах. Обнаружено, что толщина пленки и температура испытания значительно влияют на газопроницаемость. Однако на скорость газопропускания пленок больше влияет толщина пленки, чем температура.

Недавнее исследование показало, что у некоторых частично кристаллизующихся полимеров (гуттаперча, полиэтилен, полиамид) после достижения предельной ориентации макромолекул, газопроницаемость уменьшается в связи с дополнительным повышением степени кристалличности, либо с увеличением плотности упаковки аморфных областей полимеров [10].

Изменение значений газопроницаемости (P) обусловлено изменением коэффициента диффузии (D), в то время как коэффициент растворимости газов при сорбции пленкой органических растворителей существенно не изменяется. На значения газопроницаемости полиэтилена для O_2 , N_2 , CO_2 относительная влажность газов не влияет. Газопроницаемость смеси газов часто зависит от высокой растворимости одного из входящих в смесь газов. Так, П.В. Козлов и Г.И. Брагинский в исследовании полиэтилена по отношению к смеси этана с бутаном-4 показали, что проницаемость смеси увеличивается с ростом концентрации бутана по сравнению с расчетной (по исходным коэффициентам P) [11]. Аномалия значений коэффициентов газопроницаемости и диффузии CO_2 связана с высокими значениями сорбции углекислого газа полиэтиленом. Это явление также отмечалось и в других работах.

Многие исследователи получали объемные нанокompозитные структуры путем введения в полимерные матрицы наночастиц, т.е. наполнителей, имеющих по крайней мере один размер меньше 100 нм. Это оказалось одним из наиболее перспективных направлений в разработке упаковочных материалов с улучшенными массообменными свойствами. Ожидаемая роль данных включений заключается в достижении значительного снижения массообменных свойств по сравнению с исходной матрицей. Частицы наполнителей выполняют роль физических препятствий для диффузии и проникновения диффундирующих молекул, которые должны следовать более извилистым путем. Данное явление называется эффектом извилистости или увеличением длины диффузионного пути. Н.Н. Барашковым [12] был сделан вывод, что

извилистость — основной механизм, предложенный для объяснения снижения проницаемости нанокompозитов, — часто не позволяет объяснить влияние наночастиц на барьерные свойства нанокompозитов.

Отметим, что анализ современного опыта, публикуемого на различных профильных форумах, сайтах организаций, а также в научных журналах, позволяет сделать вывод о том, что в настоящее время применение биоразлагаемых композитов и полимеров, полученных из различных возобновляемых источников, являются предпочтительным [13]. Использование экологически чистых материалов помогает защитить окружающую среду, поскольку эти материалы быстро в ней разлагаются. Таким образом, в последние годы количество продуктов, производимых из возобновляемых ресурсов, стремительно растет. Области применения экологически чистых продуктов включают упаковку пищевых продуктов, доставку лекарств, тканевую инженерию, медицинские имплантаты, композитные технологии и экологически чистые сорбенты [14].

Следует отметить, что в последние годы интерес к использованию биоразлагаемых материалов растет благодаря их экологичности, возобновляемости и безвредности для окружающей среды. Кроме того, некоторые специфичные свойства, такие как низкая токсичность и плотность, биосовместимость и биоразлагаемость, способствуют замещению ими синтетических материалов. Некоторые авторы отмечают важность целлюлозы, хитина и крахмала для создания экологически чистых композитов [15, 16]. Эти наполнители сыграли значительную роль в успехе разработки композитов высокой прочности [17].

В работе [18] в полипропилен вводили лигносульфонаты (побочный продукт переработки древесины), что привело к повышению термической стойкости. А введение свыше 50 мас. % древесной муки (ДМ) в сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) [19] значительно повысило термоокислительную стойкость материала за счет диффузии полифенольных компонентов (природных антиоксидантов) из древесины в синтетический полимер при компаундировании. Таким образом, биокompозиты с компонентами древесины хорошо защищены от окислительной деградации при переработке и могут выдерживать несколько циклов вторичной переработки.

Известно множество работ, посвященных изучению композитов полиэтилена с природными полимерными наполнителями, такими как крахмал, целлюлоза, целлюлозосодержащие частицы, хитозан и другие [20–23]. Данные композиты создаются с целью придания биоразлагаемых свойств традиционным полиолефинам. Для улучшения адгезии между полярным природным наполнителем и неполярной полиэтиленовой матрицей вводят совмещающие

добавки (компатибилизаторы). Одной из таких добавок является СЭВА. В наших предыдущих работах были получены и исследованы суперконцентраты на основе СЭВА, наполненные ДМ и микрокристаллической целлюлозой (МКЦ) [24–26]. В данной работе исследованы биокомпозиты, изготовленные из ранее полученных суперконцентратов, путем разбавления полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП). В работе [27] были исследованы биокомпозиты с содержанием ДМ 30, 40, 50, 60, 70 мас. %. При содержании наполнителя выше 30 мас. % наблюдалось значительное снижение комплекса механических характеристик. В данной работе содержание наполнителя для всех биокомпозитов было выбрано 30 мас. %, поскольку это предельное содержание наполнителя в полимерной матрице при сохранении приемлемых эксплуатационных и технологических характеристик. Целью работы было изучение их газопроницаемости для определения возможных сфер применения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изготовления композитов были использованы ПЭНП марки 10803-020 производства *Уфаоргсинтез* (Россия), СЭВА марки EVA EA 28025 фирмы *LG Chem* (Южная Корея). В качестве наполнителей были использованы МКЦ марки 101 производства

ПО Прогресс (Кемерово, Россия) и ДМ, представляющая собой смесь хвойных и лиственных деревьев, предоставленная *ООО «Новотон»* (Москва, Россия). Наполнители предварительно были просушены при температуре 105°C до постоянной массы (~5 ч), затем просеяны через сито с диаметром ячейки 100 мкм. В табл. 1 представлен состав наполнителей, в табл. 2 приведены характеристики исходных синтетических полимеров (ПЭНП и СЭВА).

Были созданы двойные (ПЭНП/СЭВА) и тройные (ПЭНП/СЭВА/наполнитель) композиты, с различным соотношением ПЭНП/СЭВА в смеси (табл. 3).

Композиты изготавливали на лабораторных обогреваемых вальцах UBL6175BL (*Dongguan BaoPin International Precision Instruments Co.*, Китай), при температуре валков 130 и 150°C и скорости смешения 8 об/мин. Полученные композиты измельчали при помощи ножевой мельницы РМ 120 (*ООО «Вибротехник»*, Россия) и подвергали термическому прессованию с помощью пресса GT-7014-H, (*Gotech Testing Machines Inc.*, Тайвань) при температуре 140°C и усилии смыкания плит 15 тонн в течение 2 мин; охлаждение происходило на воздухе. В результате были получены пленки толщиной 250–270 мкм, которые затем использовались для определения плотности и газопроницаемости по кислороду.

Таблица 1. Характеристики наполнителей

Table 1. Characteristics of fillers

Наполнитель Filler	Целлюлоза, % Cellulose, %	Лигнин, % Lignin, %	Пентозаны, % Pentosans, %	Прочее, % Others, %
Древесная мука (ДМ) Wood flour (WF)	46	20	29	5
Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) Microcrystalline cellulose (MCC)	100	–	–	–

Таблица 2. Характеристики синтетических полимеров

Table 2. Characteristics of synthetic polymers

№	Полимер Polymer	Содержание групп винилацетата Vinyl acetate group content		Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин Melt flow index (MFI), g/10 min	Прочность при разрыве, МПа Tensile strength, MPa	Относительное удлинение при разрыве, % Elongation at break, %	Плотность, г/см ³ Density, g/cm ³
		мас. % wt %	мол. % mol. %				
1	СЭВА 28025 EVA 28025	28	11	24.8–25.2	>12.0	>850	0.950–0.952
2	ПЭНП 10803-020 LDPE 10803-020	–	–	1.8–2.2	>12.2	>550	0.917–0.920

Таблица 3. Соотношение компонентов в двойных (ПЭНП/СЭВА) и тройных (ПЭНП/СЭВА/наполнитель) композитах**Table 3.** Component ratios in binary (LDPE/ EVA) and ternary (LDPE/ EVA/filler) composites

Двойные композиты Binary composites			
№	Содержание ПЭНП, мас. % LDPE content, wt %	Содержание СЭВА, мас. % EVA content, wt %	
1	100	0	
2	80	20	
3	70	30	
4	60	40	
5	50	50	
6	40	60	
7	20	80	
8	0	100	
Тройные композиты Ternary composites			
№	Природный наполнитель, мас. % Natural filler, wt %	Соотношение ПЭНП /СЭВА в полимерной матрице LDPE/ EVA ratio in the polymer matrix	
		ПЭНП, мас. % LDPE, wt %	СЭВА, мас. % EVA, wt %
1	30	70	0
2		57	13
3		50	20
4		40	30
5		35	35
6		0	70

Газопроницаемость измеряли на приборе VAC-V1 (Labthink Inc., Китай) в соответствии со стандартом ISO 15105-2:2003¹. Газопроницаемость измеряли по кислороду (O₂) при температуре в камере 30°C в диапазоне измерения от 0 до 100000 см³/м² · 24 ч · 0.1 МПа. Помимо коэффициента газопроницаемости, также определяли коэффициент диффузии и коэффициент растворимости. В ISO 15105-2:2003 представлена формула для расчета газопроницаемости:

$$GTR = \frac{V_C}{R \cdot T \cdot P_h \cdot A} \cdot \frac{dp}{dt},$$

где GTR (Gas Transmission Rate) — скорость переноса газа; V_C — объем камеры нижнего давления, л;

T — температура, К; P_h — давление газа в камере высокого давления, Па; A — площадь образца, через который проходит газ диффузанта, м²; R — универсальная газовая постоянная, Дж·К⁻¹·моль⁻¹; $\frac{dp}{dt}$ — изменение давления за единицу времени в камере низкого давления, Па/с. При умножении GTR на среднюю толщину образца, получаем коэффициент газопроницаемости P.

Микрофотографии частиц наполнителей были получены с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Использовался сканирующий электронный микроскоп Vega 3SB (TESCAN GROUP, Чехия), ускоряющее напряжение — 20 кВ, рабочее расстояние от 9 до 15 мм, покрытие платиной.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе была изучена газопроницаемость по кислороду пленок двойных (ПЭ/СЭВА) и тройных композитов (ПЭ/СЭВА/наполнитель). На рис. 1 приведены зависимости коэффициента газопроницаемости от содержания СЭВА в полимерной матрице для двойных и тройных композитов. С увеличением содержания СЭВА в двойных смесях с ПЭНП повышаются значения коэффициента газопроницаемости, данная зависимость имеет линейный вид.

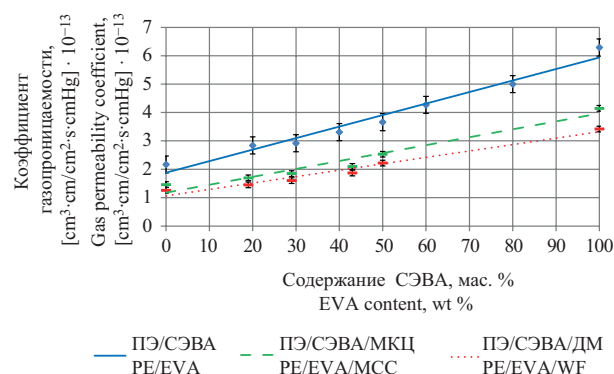


Рис. 1. Зависимость коэффициента газопроницаемости кислорода от содержания СЭВА в полимерной матрице. ПЭ — полиэтилен; СЭВА — сополимер этилена с винилацетатом; МКЦ — микрокристаллическая целлюлоза; ДМ — древесная мука

Fig. 1. Dependence of oxygen gas permeability coefficient on EVA content in the polymer matrix. PE is polyethylene; EVA is ethylene–vinyl acetate; MCC is microcrystalline cellulose; WF is wood flour

¹ ISO 15105-2:2003. Международный стандарт. Пластмассы. Пленка и листы. Определение скорости проникновения газов. Часть 2. Метод равного давления. М.: Стандартиформ; 2010. 12 с. [ISO 15105-2:2003. Interstate Standard. Plastics. Film and sheeting. Determination of gas-transmission rate. Part 2: Equal-pressure method. Moscow: Standartinform; 2010. 12 p. (in Russ.).]

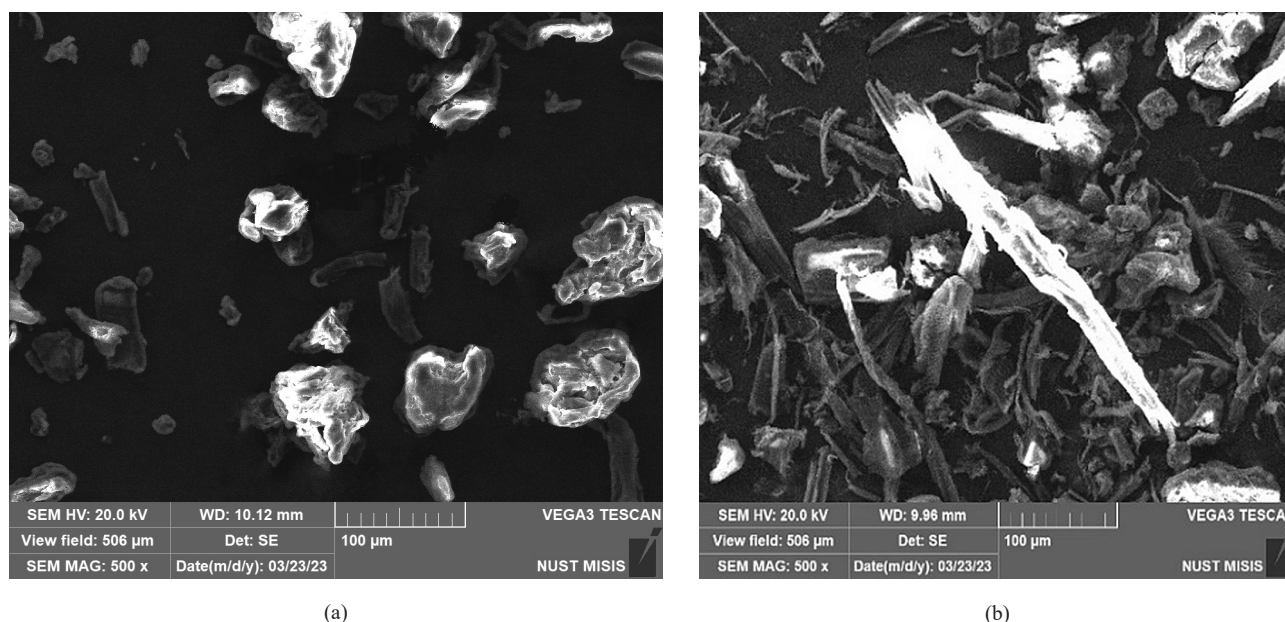


Рис. 2. Фото частиц наполнителя, полученные методом СЭМ: (а) МКЦ, (б) ДМ

Fig. 2. Microphotographs of filler particles: (a) MCC, (b) WF. Scanning electron microscopy (SEM)

При введении 30 мас. % природного наполнителя газопроницаемость падает почти в два раза. У композитов с ДМ газопроницаемость меньше, чем у композитов с МКЦ. При этом тип зависимости не изменяется, введение наполнителя не влияет на вид кривой. Разность значений коэффициентов газопроницаемости для композитов с МКЦ и ДМ можно объяснить различной морфологией частиц наполнителя. Было проведено исследование формы и размеров частиц наполнителя при помощи СЭМ. Микрофотографии частиц наполнителей представлены на рис. 2.

Частицы ДМ более вытянутые и разветвленные, в то время как частицы МКЦ имеют более сферическую форму и гладкую поверхность. Соответственно, чем больше длина частицы наполнителя, тем больше длина диффузионного пути газа, проходящего через пленку. При изготовлении пленок методом прессования, частицы ДМ располагаются равномерно в ее плоскости, то есть перпендикулярно направлению движению кислорода, проходящего через пленку. В статье [28] было показано, что в осевом направлении волокон древесины скорость диффузии была на 1 или 2 порядка выше, чем при радиальном. Диффузия кислорода через древесину изучалась в работе [29], посвященной оценке окисления вина, хранящегося длительное время в дубовых бочках. В работе показано, что скорость диффузии кислорода через древесину очень низкая и зависит от вида древесины. Примерная схема пути газа через пленки со сферическими

и цилиндрическими частицами наполнителей представлена на рис. 3. Также на длину диффузионного пути кислорода может влиять площадь контакта частиц наполнителя с полимерной матрицей. При большей площади контакта с наполнителем свободный объем полимера меньше. Поверхность раздела биокompозитов из полиэтилена с ДМ, а также структура биокompозитов на основе полиэтилена, наполненных ДМ или стеблями масличного льна изучались в работе [30]. При уменьшении свободного объема полимера газопроницаемость должна снижаться. Этими факторами объясняется меньшая газопроницаемость биокompозитов с ДМ по сравнению с МКЦ. В работе [30] было показано, что биокompозиты с ДМ значительно поглощали кислород. Сорбцией кислорода с окислением низкомолекулярных веществ можно объяснить более низкую газопроницаемость биокompозитов с ДМ.

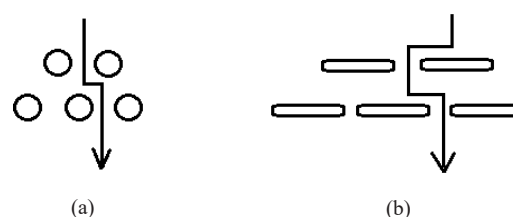


Рис. 3. Модель диффузии молекулы газа в полимере, наполненном частицами сферической (а) и цилиндрической (б) формы

Fig. 3. Model of diffusion of a gas molecule in a polymer filled with particles of spherical (a) and cylindrical (b) shapes

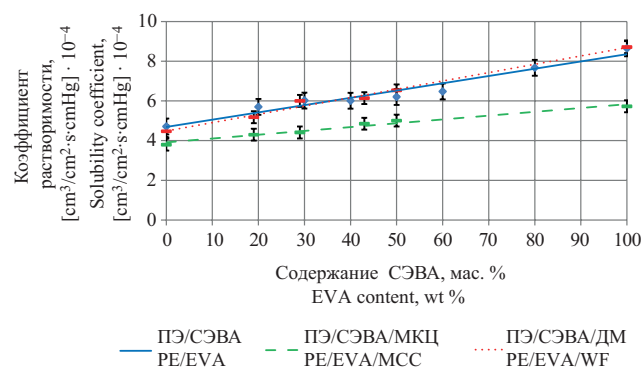


Рис. 4. Зависимость коэффициента растворимости кислорода от содержания СЭВА в полимерной матрице

Fig. 4. Dependence of oxygen solubility coefficient on EVA content in the polymer matrix

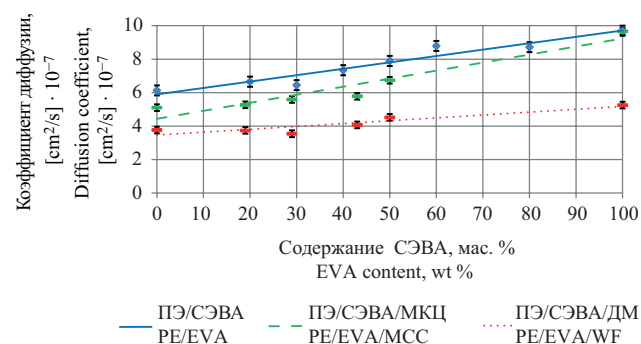


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии кислорода от содержания СЭВА в полимерной матрице

Fig. 5. Dependence of oxygen diffusion coefficient on EVA content in the polymer matrix

На рис. 4 и 5 представлены зависимости коэффициента диффузии и коэффициента растворимости кислорода в пленках тройных и двойных композитов от содержания СЭВА в полимерной матрице. С увеличением содержания СЭВА в смеси наблюдается линейный рост значений данных двух параметров. Растворимость кислорода в биокompозитах, содержащих ДМ, такая же, как и в композитах без наполнителя, а присутствие частиц МКЦ заметно снижает растворимость кислорода в композите. Фрагменты макромолекул СЭВА обладают определенной подвижностью и могут смещаться при внедрении молекул газа. Это происходит для чистого полимера и для биокompозитов с МКЦ. Более жесткие полимерные цепи имеют меньшую мобильность. Биокompозиты с частицами ДМ менее эластичные (более жесткие), что видно при сравнении их механических характеристик. Так, в работе [24] было показано, что удлинение при разрыве у биокompозитов с ДМ примерно в 5 раз ниже, чем с МКЦ. При этом модуль упругости биокompозитов с ДМ значительно выше, чем у композитов с МКЦ (табл. 4). Предварительно, до создания тройных биокompозитов,

проводили исследования изменения модуля упругости у высоконаполненных двойных биокompозитов СЭВА с природными наполнителями (ДМ и МКЦ). В табл. 4 представлены значения модуля упругости высоконаполненных биокompозитов с содержанием наполнителя (ДМ или МКЦ) 50 мас. %. Представленные значения позволяют заключить, что биокompозиты с ДМ намного жестче, чем биокompозиты с МКЦ. Видно, что у композитов с ДМ модуль выше. Из-за увеличенной жесткости биокompозитов с ДМ и увеличения длины пути молекул диффундирующего газа наблюдается значительная разница с исходной полимерной матрицей по коэффициенту диффузии (рис. 5).

Таблица 4. Модуль упругости у композитов на основе СЭВА 28025

Table 4. Modulus of elasticity of EVA 28025 based composites

Модуль упругости при растяжении, МПа Tensile modulus of elasticity, MPa		
Без наполнителя Without filler	МКЦ 50 мас. % MCC 50 wt %	ДМ 50 мас. % WF 50 wt %
23 ± 2	108 ± 5	176 ± 5

Полученные результаты имеют важное значение не только для физической химии полимеров, но и прикладное значение. Биокompозиты могут использоваться в качестве сырья для производства упаковочных пленок, при этом показатель газопроницаемости кислорода для таких изделий имеет решающее значение, определяя сроки хранения продуктов питания. Зная зависимости газопроницаемости от формы частиц наполнителя и варьируя их форму и содержание в полимерной матрице композита, возможно создавать биокompозиционные материалы с заданными параметрами газопроницаемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были изучены диффузионные свойства биокompозиционных материалов на основе ПЭНП и СЭВА, наполненных МКЦ или ДМ. Установлено, что с повышением содержания СЭВА в смеси с ПЭНП линейно увеличивается газопроницаемость по кислороду. Также при этом увеличиваются коэффициенты диффузии и растворимости кислорода в пленке. При введении целлюлозосодержащего наполнителя газопроницаемость композитов падает практически в два раза. Снижение газопроницаемости, вероятно, связано с морфологией частиц наполнителя. Растворимость кислорода для композитов с МКЦ и ДМ не одинакова, это также может быть связано с морфологией частиц наполнителей. Шероховатые и более вытянутые

частицы ДМ формируют более жесткую и менее проницаемую структуру, чем гладкие сферические частицы МКЦ. Установленные закономерности могут быть использованы для оценки и прогнозирования барьерных свойств пленочных материалов из биокомпозитов с наполнителями различной морфологии.

Благодарности

А.А. Ольхов благодарит ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова» за финансовую поддержку.

Acknowledgments

A.A. Olkhov thanks Plekhanov Russian University of Economics for financial support.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chamas A., Moon H., Zheng J., Qiu Y., Tabassum T., Jang J.H., Abu-Omar M., Scott S.L., Suh S. Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020;8(9):3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>
2. Wang Y., Feng G., Lin N., Lan H., Li Q., Yao D., Tang J. A review of degradation and life prediction of polyethylene. *Appl. Sci.* 2023;13(5):3045. <https://doi.org/10.3390/app13053045>
3. Ali S.S., Elsamahy T., Al-Tohamy R., Zhu D., Mahmoud Y.A.G., Koutra E., Metwally M.A., Kornaros M., Sun J. Plastic wastes biodegradation: Mechanisms, challenges and future prospect. *Sci. Total Environ.* 2021;780:146590. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146590>
4. Tiago G.A.O., Mariquito A., Martins-Dias S., Marques A.C. The problem of polyethylene waste – recent attempts for its mitigation. *Sci. Total Environ.* 2023;892:164629. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164629>
5. Kantelberg R., Achenbach T., Kirch A., Reineke S. In-plane oxygen diffusion measurements in polymer films using time-resolved imaging of programmable luminescent tags. *Sci. Rep.* 2024;14(1):5826. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-56237-5>
6. *Полимерные пленки*; пер. с англ.; под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия; 2010. 352 с.
7. Exama A., Arul J., Lencki R.W., Lee L.Z., Toupin C. Suitability of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *J. Food Sci.* 1993;58(6):1365–1370. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb06184.x>
8. Ahvenainen R. Active and inteligente packaging: An introduction. In: Ahvenainen R. (Ed.). *Novel Food Packaging Technology*. Cambridge: Published in CRC Press, Boca, Raton, Boston, New York, Washinton, DC and Published by Woodhead Publishing, Ltd.; 2003. P. 5–21. <http://doi.org/10.1533/9781855737020.1.5>
9. Yasuda H., Clark H.G., Stannett V. Permeability. In: *Encyclopedia Polymer Science and Technology*. 1969;9:794–807.
10. Khaliq M.H., Gomes R., Fernandes C., Nóbrega J., Carneiro O.S., Ferrás L.L. On the use of high viscosity polymers in the fused filament fabrication process. *Rapid Prototyping J.* 2017;23(4):727. <https://doi.org/10.1108/rpj-02-2016-0027>
11. Козлов П.В., Брагинский Г.И. *Химия и технология полимерных пленок*. М.: Искусство; 1965. 624 с.
12. Барашков Н.Н. *Полимерные композиты: получение, свойства, применение*. М.: Наука; 1984. 129 с.

Вклад авторов

П.Г. Шеленков — проведение исследования.

П.В. Пантюхов — утверждение окончательного варианта статьи.

А.А. Ольхов — подготовка и редактирование текста.

А.А. Попов — разработка концепции исследования.

Authors' contributions

P.G. Shelenkov — conducting the study.

P.V. Pantyukhov — approval of the final version of the article.

A.A. Olkhov — preparing and editing the text of the article.

A.A. Popov — development of the research concept.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Chamas A., Moon H., Zheng J., Qiu Y., Tabassum T., Jang J.H., Abu-Omar M., Scott S.L., Suh S. Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020;8(9):3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>
2. Wang Y., Feng G., Lin N., Lan H., Li Q., Yao D., Tang J. A review of degradation and life prediction of polyethylene. *Appl. Sci.* 2023;13(5):3045. <https://doi.org/10.3390/app13053045>
3. Ali S.S., Elsamahy T., Al-Tohamy R., Zhu D., Mahmoud Y.A.G., Koutra E., Metwally M.A., Kornaros M., Sun J. Plastic wastes biodegradation: Mechanisms, challenges and future prospect. *Sci. Total Environ.* 2021;780:146590. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146590>
4. Tiago G.A.O., Mariquito A., Martins-Dias S., Marques A.C. The problem of polyethylene waste – recent attempts for its mitigation. *Sci. Total Environ.* 2023;892:164629. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164629>
5. Kantelberg R., Achenbach T., Kirch A., Reineke S. In-plane oxygen diffusion measurements in polymer films using time-resolved imaging of programmable luminescent tags. *Sci. Rep.* 2024;14(1):5826. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-56237-5>
6. Zaikov G.E. (Ed.). *Polimernye plenki (Polymer Films)*; transl. from Engl. St. Petersburg: Professiya; 2005. 352 p. (in Russ.).
7. Exama A., Arul J., Lencki R.W., Lee L.Z., Toupin C. Suitability of plastic films for modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. *J. Food Sci.* 1993;58(6):1365–1370. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb06184.x>
8. Ahvenainen R. Active and inteligente packaging: An introduction. In: Ahvenainen R. (Ed.). *Novel Food Packaging Technology*. Cambridge: Published in CRC Press, Boca, Raton, Boston, New York, Washinton, DC and Published by Woodhead Publishing, Ltd.; 2003. P. 5–21. <http://doi.org/10.1533/9781855737020.1.5>
9. Yasuda H., Clark H.G., Stannett V. Permeability. In: *Encyclopedia Polymer Science and Technology*. 1969;9:794–807.
10. Khaliq M.H., Gomes R., Fernandes C., Nóbrega J., Carneiro O.S., Ferrás L.L. On the use of high viscosity polymers in the fused filament fabrication process. *Rapid Prototyping J.* 2017;23(4):727. <https://doi.org/10.1108/rpj-02-2016-0027>
11. Kozlov P.V., Braginskii G.I. *Khimiya i tekhnologiya polimernykh plenok (Chemistry and Technology of Polymer Films)*. Moscow: Iskusstvo; 1965. 624 p. (in Russ.).
12. Barashkov N.N. *Polimernye kompozity: poluchenie, svoistva, primeneniye (Polymer Composites: Preparation, Properties, Application)*. Moscow: Nauka; 1984. 129 p. (in Russ.).

13. Blanchard R., Ogunsona E.O., Hojabr S., Berry R., Mekonnen T.H. Synergistic cross-linking and reinforcing enhancement of rubber latex with cellulose nanocrystals for glove applications. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020;2(2): 887–898. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01117>
14. Varghese S.A., Pulikkalparambil H., Rangappa S.M., Siengchin S., Parameswaranpillai J. Novel biodegradable polymer films based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and *Ceiba pentandra* natural fibers for packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life.* 2020;25(5):100538. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100538>
15. Бордюгова С.С., Белянская Е.В., Зайцева А.А., Пашченко О.А., Коновалова О.В. Показатели газопроницаемости биодegradируемых пленок на основе желатина. *Научный вестник Луганского государственного аграрного университета.* 2021;4(13):84–90.
16. Kuzmin A., Ashori A., Pantyukhov P., Zhou Y., Guan L., Hu C. Mechanical, thermal, and water absorption properties of HDPE/ barley straw composites incorporating waste rubber. *Sci. Rep.* 2024;14:25232. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-76337-6>
17. Kristine V.A. Polysaccharides for biodegradable packaging materials: past, present, and future (Brief Review). *Polymers.* 2023;15(2):451. <https://doi.org/10.3390/polym15020451>
18. Schneider M., Finimundi N., Podzorova M., Pantyukhov P., Poletto M. Assessment of morphological, physical, thermal, and thermal conductivity properties of polypropylene/ lignosulfonate blends. *Materials.* 2021;14(3):543. <https://doi.org/10.3390/ma14030543>
19. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Aleshinskaya S.V., Maltsev A.A., Abushakhmanova Z.R., Popov A.A., Saavedra-Arias J.J., Poletto M. Thermal stability of highly filled cellulosic biocomposites based on ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymers.* 2024;16(15):2103. <https://doi.org/10.3390/polym16152103>
20. Пантюхов П.В., Хватов А.В., Монахова Т.В., Попов А.А., Колесникова Н.Н. Деструкция материалов на основе ПЭВД и природных наполнителей. *Пластические массы.* 2012;2:40–42. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17743233>
21. Шабарин А.А., Шабарин А.А., Водяков В.Н., Кузьмин А.М. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиолефинов и пивной дробины. *Вестник Технологического университета.* 2016;19(17):67–70.
22. Луканина Ю.К., Пантюхов П.В., Хватов А.В., Королева А.В., Колесникова Н.Н., Лихачев А.Н., Попов А.А. Биоповреждение материалов на основе полиэтилена и древесной муки. *Все материалы. Энциклопедический справочник.* 2014;1:2–7.
23. Роговина С.З., Ломакин С.М., Алексанян К.В., Прут Э.В. Структура, свойства и термическая деструкция биоразлагаемых смесей на основе целлюлозы и этилцеллюлозы с синтетическими полимерами. *Химическая физика.* 2012;31(6):54–62.
24. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Poletto M., Popov A.A. Influence of vinyl acetate content and melt flow index of ethylene-vinyl acetate copolymer on physico-mechanical and physico-chemical properties of highly filled biocomposites. *Polymers.* 2023;15(12):2639. <https://doi.org/10.3390/polym15122639>
25. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Mechanical properties of superconcentrates based on ethylene-vinyl acetate copolymer and microcrystalline cellulose. *Mater. Sci. Forum.* 2020;992:306–310. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.306>
26. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Highly filled biocomposites based on ethylene-vinyl acetate copolymer and wood flour. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018;369(1):012043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/369/1/012043>
13. Blanchard R., Ogunsona E.O., Hojabr S., Berry R., Mekonnen T.H. Synergistic cross-linking and reinforcing enhancement of rubber latex with cellulose nanocrystals for glove applications. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020;2(2): 887–898. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01117>
14. Varghese S.A., Pulikkalparambil H., Rangappa S.M., Siengchin S., Parameswaranpillai J. Novel biodegradable polymer films based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and *Ceiba pentandra* natural fibers for packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life.* 2020;25(5):100538. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100538>
15. Boryugova S. S., Belyanskaya E. V., Zaitseva A. A., Pashchenko O. A., Konovalova O. V. Indicator of gas permeability of biodegradable films based on gelatin. *Nauchnyi vestnik Luganskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta = Scientific Bulletin of Lugansk State Agrarian University.* 2021;4(13):84–90 (in Russ.).
16. Kuzmin A., Ashori A., Pantyukhov P., Zhou Y., Guan L., Hu C. Mechanical, thermal, and water absorption properties of HDPE/ barley straw composites incorporating waste rubber. *Sci. Rep.* 2024;14:25232. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-76337-6>
17. Kristine V.A. Polysaccharides for biodegradable packaging materials: past, present, and future (Brief Review). *Polymers.* 2023;15(2):451. <https://doi.org/10.3390/polym15020451>
18. Schneider M., Finimundi N., Podzorova M., Pantyukhov P., Poletto M. Assessment of morphological, physical, thermal, and thermal conductivity properties of polypropylene/ lignosulfonate blends. *Materials.* 2021;14(3):543. <https://doi.org/10.3390/ma14030543>
19. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Aleshinskaya S.V., Maltsev A.A., Abushakhmanova Z.R., Popov A.A., Saavedra-Arias J.J., Poletto M. Thermal stability of highly filled cellulosic biocomposites based on ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymers.* 2024;16(15):2103. <https://doi.org/10.3390/polym16152103>
20. Pantyukhov P.V., Khvatov A.V., Monakhova T.V., Popov A.A., Kolesnikova N.N. The Degradation of Materials Based on Low-Density Polyethylene and Natural Fillers. *Int. Polym. Sci. Technol.* 2018;40(5):55–58. <https://doi.org/10.1177/0307174X1304000511> [Original Russian Text: Pantyukhov P.V., Khvatov A.V., Monakhova T.V., Popov A.A., Kolesnikova N.N. Destruction of the materials made of PELD and natural fillers. *Plasticheskie Massy.* 2012;2:40–42 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17743233>]
21. Shabarin A.A., Shabarin A.A., Vodiakov V.N., Kuzmin A.M. Biodegradable composite materials based on polyolefins and beer pellets. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Technological University.* 2016;19(17):67–70 (in Russ.).
22. Lukanina Yu.K., Pantyukhov P.V., Khvatov A.V., Koroleva A.V., Kolesnikova N.N., Likhachev A.N., Popov A.A. Bio-damage of materials based on polyethylene and wood flour. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik = All Materials. Encyclopedic Reference Manual.* 2014;1:2–7 (in Russ.).
23. Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Aleksanyan K.V., et al. The structure, properties, and thermal destruction of biodegradable blends of cellulose and ethylcellulose with synthetic polymers. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2012;6:416–424. <https://doi.org/10.1134/S1990793112060048> [Original Russian Text: Rogovina S.Z., Lomakin S.M., Aleksanyan K.V., Prut E.V. The structure, properties, and thermal destruction of biodegradable blends of cellulose and ethylcellulose with synthetic polymers. *Khimicheskaya Fizika.* 2012;31(6):54–62 (in Russ.).]

27. Pantyukhov P., Zykova A., Popov A. Ethylene-octene copolymer-wood flour/oil flax straw biocomposites: Effect of filler type and content on mechanical properties. *Polym. Eng. Sci.* 2017;57(7):756–763. <https://doi.org/10.1002/pen.24626>
28. Sorz J., Hietz P. Gas diffusion through wood: implications for oxygen supply. *Trees*. 2006;20:34–41. <https://doi.org/10.1007/s00468-005-0010-x>
29. Alamo-Sanza del M., Cárcel L.M., Nevares I. Characterization of the oxygen transmission rate of oak wood species used in cooperage. *J. Agric. Food Chem.* 2017;65(3):648–655. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b05188>
30. Zykova A.K., Pantyukhov P.V., Kolesnikova N.N., Monakhova T.V., Popov A.A. Influence of filler particle size on physical properties and biodegradation of biocomposites based on low-density polyethylene and lignocellulosic fillers. *J. Polym. Environ.* 2018;26:1343–1354. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1039-9>
24. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Poletto M., Popov A.A. Influence of vinyl acetate content and melt flow index of ethylene-vinyl acetate copolymer on physico-mechanical and physico-chemical properties of highly filled biocomposites. *Polymers*. 2023;15(12):2639. <https://doi.org/10.3390/polym15122639>
25. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Mechanical properties of superconcentrates based on ethylene-vinyl acetate copolymer and microcrystalline cellulose. *Mater. Sci. Forum*. 2020;992:306–310. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.306>
26. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Highly filled biocomposites based on ethylene-vinyl acetate copolymer and wood flour. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018;369(1):012043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/369/1/012043>
27. Pantyukhov P., Zykova A., Popov A. Ethylene-octene copolymer-wood flour/oil flax straw biocomposites: Effect of filler type and content on mechanical properties. *Polym. Eng. Sci.* 2017;57(7):756–763. <https://doi.org/10.1002/pen.24626>
28. Sorz J., Hietz P. Gas diffusion through wood: implications for oxygen supply. *Trees*. 2006;20:34–41. <https://doi.org/10.1007/s00468-005-0010-x>
29. Alamo-Sanza del M., Cárcel L.M., Nevares I. Characterization of the oxygen transmission rate of oak wood species used in cooperage. *J. Agric. Food Chem.* 2017;65(3):648–655. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b05188>
30. Zykova A.K., Pantyukhov P.V., Kolesnikova N.N., Monakhova T.V., Popov A.A. Influence of filler particle size on physical properties and biodegradation of biocomposites based on low-density polyethylene and lignocellulosic fillers. *J. Polym. Environ.* 2018;26:1343–1354. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1039-9>

Об авторах

Шеленков Павел Геннадьевич, аспирант, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4); Высшая инженерная школа «Новые материалы и технологии», ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (115054, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 36). E-mail: shell1183@mail.ru. Scopus Author ID 57202800500, <https://orcid.org/0009-0007-5282-6321>

Пантюхов Петр Васильевич, к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4); ведущий научный сотрудник, Научная школа «Химия и технология полимерных материалов», ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (115054, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 36). E-mail: pantyukhov@mail.ru. Scopus Author ID 55368433100, ResearcherID I-9817-2014, SPIN-код РИНЦ 8841-5962, <https://orcid.org/0000-0001-8967-2089>

Ольхов Анатолий Александрович, д.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4); ведущий научный сотрудник, Научная лаборатория «Перспективные композиционные материалы и технологии», ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (115054, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 36). E-mail: aolkhov72@yandex.ru. Scopus Author ID 6602363287, ResearcherID F-9265-2017, SPIN-код РИНЦ 4674-8406

Попов Анатолий Анатольевич, д.х.н., профессор, заместитель директора, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (199334, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 4); заведующий базовой кафедрой химии инновационных материалов и технологий, ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова» (115054, Россия, Москва, Стремянный пер., д. 36). E-mail: anatoly.popov@mail.ru. Scopus Author ID 7402986626, ResearcherID I-9835-2014, SPIN-код РИНЦ 5556-7816, <https://orcid.org/0000-0002-8006-6215>

About the Authors

Pavel G. Shelenkov, Postgraduate Student, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia); Higher Engineering School “New Materials and Technologies,” Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyanniy per., Moscow, 115054, Russia). E-mail: shell1183@mail.ru. Scopus Author ID 57202800500, <https://orcid.org/0009-0007-5282-6321>

Petr V. Pantyukhov, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia); Higher Engineering School “New Materials and Technologies,” Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyanniy per., Moscow, 115054, Russia). E-mail: pantyukhov@mail.ru. Scopus Author ID 55368433100, ResearcherID I-9817-2014, RSCI SPIN-code 8841-5962, <https://orcid.org/0000-0001-8967-2089>

Anatoly A. Olkhov, Dr. Sci. (Chem.), Senior Researcher, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia); Leading Researcher, Scientific Laboratory “Advanced Composite Materials and Technologies,” Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyanniy per., Moscow, 115054, Russia). E-mail: aolkhov72@yandex.ru. Scopus Author ID 6602363287, ResearcherID F-9265-2017, RSCI SPIN-code 4674-8406

Anatoly A. Popov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Deputy Director, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (4, Kosygina ul., Moscow, 119334, Russia); Head of the Basic Department of Chemistry of Innovative Materials and Technologies, Plekhanov Russian University of Economics (36, Stremyanniy per., Moscow, 115054, Russia). E-mail: anatoly.popov@mail.ru. Scopus Author ID 7402986626, ResearcherID I-9835-2014, RSCI SPIN-code 5556-7816, <https://orcid.org/0000-0002-8006-6215>